

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-199639

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl.

C08F290/06
C08F 2/44
C08J 5/00
C08J 5/04
C08K 7/02
C08L 55/00
// C08L 33:00

(21)Application number : 10-005792

(71)Applicant : JAPAN U PICA CO LTD

(22)Date of filing : 14.01.1998

(72)Inventor : TAKAYANAGI TAKASHI
FURUYA HIDEKI

(54) SOFT RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a soft resin composition having a small variation of tensile properties with passing of time and having excellent water resistance, processability and impact resistance, and a molded product using the composition.

SOLUTION: This soft resin composition contains (A) an epoxy acrylate, (B) a urethane acrylate and (C) a copolymerizable monomer. A weight ratio of the epoxy acrylate as the component A to the urethane acrylate as the component B is: (40/60)< (epoxy acrylate A/urethane acrylate B) (10/90). Furthermore, the soft resin composition is hardened with heat or light to obtain the objective molded product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199639

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06
2/44		2/44 A
C 0 8 J 5/00	C E Y	C 0 8 J 5/00 C E Y
5/04	C E Z	5/04 C E Z
C 0 8 K 7/02		C 0 8 K 7/02
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平10-5792

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月14日

(71) 出願人 000230364

日本ユピカ株式会社

東京都千代田区内幸町 2 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 高柳 尚

神奈川県平塚市東八幡 5-3-3 日本ユ

ピカ株式会社技術研究所内

(72) 発明者 古屋 秀樹

神奈川県平塚市東八幡 5-3-3 日本ユ

ピカ株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外 8 名)

(54) 【発明の名称】 軟質樹脂組成物及び成形品

(57) 【要約】

【課題】 経時による引張特性の変化が小さく、耐水性、加工性及び耐衝撃性に優れた軟質樹脂樹脂組成物並びに該組成物を用いた成形品を提供することにある。

【解決手段】 軟質樹脂組成物は、(A) エポキシアクリレート、(B) ウレタンアクリレート及び (C) 共重合性単量体を含んで成る樹脂組成物であって、(A) エポキシアクリレートと (B) ウレタンアクリレートとの重量比が、 $40/60 < (A) \text{ エポキシアクリレート} / (B) \text{ ウレタンアクリレート} \leq 10/90$ である。また更に、前記軟質樹脂組成物を熱又は光により硬化させて成形品を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) エポキシアクリレート、(B) ウレタンアクリレート及び (C) 共重合性単量体を含んで成る樹脂組成物であって、(A) エポキシアクリレートと (B) ウレタンアクリレートとの重量比が、 $40/60 < (A) \text{ エポキシアクリレート} / (B) \text{ ウレタンアクリレート} \leq 10/90$ であることを特徴とする軟質樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) エポキシアクリレートは、ビスフェノール型エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸との反応物であることを特徴とする請求項 1 記載の軟質樹脂組成物。

【請求項 3】 (B) ウレタンアクリレートは、一分子中に 1 個以上の水酸基及び 1 個以上の共重合性不飽和基を有する化合物と、一分子中に 2 個以上の水酸基を有するグリコール及び／又はポリオールと、一分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物との反応物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の軟質樹脂組成物。

【請求項 4】 一分子中に 2 個以上の水酸基を有するグリコール及び／又はポリオールは、各々エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドから得られるポリエーテルグリコール及び／又はポリプロピレングリコールであることを特徴とする請求項 3 記載の軟質樹脂組成物。

【請求項 5】 強化材を更に含むことを特徴とする請求項 1～4 いずれかの項記載の軟質樹脂組成物。

【請求項 6】 強化材は有機繊維の不織布であることを特徴とする請求項 5 記載の軟質樹脂組成物。

【請求項 7】 強化材はガラス繊維及び／又は炭素繊維であることを特徴とする請求項 5 記載の軟質樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1～7 いずれかの項記載の軟質樹脂組成物を、熱又は光により硬化させて得られることを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軟質樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いた成形品に関し、特に、コンクリートやモルタルの構造物、金属躯体を用いた構造物等の建築物に使用することができる防水性、亀裂追従性及び耐ブリストア性に優れた軟質樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いたシート状又はパネル状の成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、軟質の不飽和ポリエステル樹脂（不飽和多塩基酸や飽和多塩基酸とグリコールとの脱水縮合反応から得られるアルキッド樹脂をスチレンに溶解した樹脂）は、樹脂硬化物の伸び率が大きく、コンクリート等への追従性に優れていることや、液状樹脂粘度、ゲル化時間の調整が容易にできることなどから、かかる軟

質不飽和ポリエステル樹脂を繊維強化材に含浸させながらコンクリートに防水層を設ける工法に用いられている。特に、当該樹脂は、コンクリート又は鉄筋コンクリート建造物の屋上、ベランダ、駐車場等の防水材として有効である。

【0003】しかし、従来の軟質の不飽和ポリエステル樹脂は、架橋密度が低いために硬化物内に水分が浸透しやすく、樹脂層とプライマー或いは樹脂層同士の層間で水が溜まりブリストアとなるという問題点を有している。

【0004】また、これら従来の軟質不飽和ポリエステル樹脂は、成形時は低弾性で伸び率も高いが、経時的にその特性が失われて硬くなり、施工後数年でライニング層にクラックが入ることが多い。この様なクラックは外観を悪くするばかりでなく、漏水などの原因となり、防水材としての機能を果たせなくなる。

【0005】このような耐水性を改良すべく、耐薬品性に優れたエポキシアクリレート樹脂とそれに可撓性を付与する目的でゴム状化合物を導入した軟質樹脂も提案されているが、伸び率が大きく、耐薬品性に優れている反面、軟質の不飽和ポリエステル樹脂と同様に経時的に伸び率が低下し、樹脂粘度が高いため作業性が悪く、樹脂原料が高価である等の欠点を有している。

【0006】近年においては、上記防水材としての用途だけでなく、工場等の床をこのような樹脂でライニングすることにも用いられている。この場合、従来の軟質不飽和ポリエステル樹脂やエポキシアクリレート樹脂では、重量物が落下した際にその応力を十分吸収しきれないため、その衝撃でライニング層が破壊するケースがあり、耐薬品性と耐衝撃性の良いものが求められている。

【0007】特開平 4-41926 号公報や特公平 4-39492 号公報には、軟質不飽和ポリエステル樹脂と繊維強化材とを用いて予めシート化した物を床等に直接貼り付ける工法が提案されている。かかる工法は短期間で施工ができる利点を有している一方、現場でシートを貼り付ける際にカッターやはさみでシートを裁断する必要があるため、加工性の良い柔軟性に富んだ樹脂が要求される。しかし、従来の軟質の不飽和ポリエステル樹脂やエポキシアクリレート樹脂は裁断性が悪く、加工断面にクラックが入るという問題点を有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、請求項 1～7 記載の発明の目的は、繊維強化材との密着性が良好で、耐水性と伸び率とのバランス、加工性、耐衝撃性及び耐薬品性にも優れた軟質樹脂組成物を提供することにある。

【0009】請求項 8 記載の発明の目的は、本発明の軟質樹脂組成物を用いて、耐水性と伸び率とのバランス、加工性、耐衝撃性及び耐薬品性に優れた成形品、特にシート状又はパネル状の成形品を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために検討した結果、エポキシアクリレート樹脂に軟質のウレタンアクリレート樹脂を特定割合で混合配合することにより、本発明の軟質樹脂組成物及び成形品を完成するに至ったものである。

【0011】請求項1記載の軟質樹脂組成物は、(A) エポキシアクリレート、(B) ウレタンアクリレート及び(C) 共重合性単量体を含んで成る樹脂組成物であって、(A) エポキシアクリレートと(B) ウレタンアクリレートとの重量比が、 $40/60 < (A) \text{ エポキシアクリレート} / (B) \text{ ウレタンアクリレート} \leq 10/90$ であることを特徴とする。

【0012】請求項2記載の軟質樹脂組成物は、請求項1記載の軟質樹脂組成物において、(A) エポキシアクリレートが、ビスフェノール型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応物であることを特徴とする。

【0013】請求項3記載の軟質樹脂組成物は、請求項1又は2記載の軟質樹脂組成物において、(B) ウレタンアクリレートが、一分子中に1個以上の水酸基及び1個以上の共重合性不飽和基を有する化合物と、一分子中に2個以上の水酸基を有するグリコール及び／又はポリオールと、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物との反応物であることを特徴とする。

【0014】請求項4記載の軟質樹脂組成物は、請求項3記載の軟質樹脂組成物において、一分子中に2個以上の水酸基を有するグリコール及び／又はポリオールが、各々エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドから得られるポリエチレングリコール及び／又はポリプロピレングリコールであることを特徴とする。

【0015】請求項5記載の軟質樹脂組成物は、請求項1～4いずれかの項記載の軟質樹脂組成物に、強化材を更に含むことを特徴とする。

【0016】請求項6記載の軟質樹脂組成物は、請求項5記載の軟質樹脂組成物において、強化材が有機繊維の不織布であることを特徴とする。

【0017】請求項7記載の軟質樹脂組成物は、請求項5記載の軟質樹脂組成物において、強化材がガラス繊維及び／又は炭素繊維であることを特徴とする。

【0018】請求項8記載の成形品は、請求項1～7いずれかの項記載の軟質樹脂組成物を、熱又は光により硬化させて得られることを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の軟質樹脂組成物は、

(A) エポキシアクリレート、(B) ウレタンアクリレート及び(C) 共重合性単量体を含有するものである。本明細書中、例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸とメタクリル酸とを意味するものとする。

【0020】本発明において用いられる(A) エポキシアクリレートは、ビスフェノール型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応から公知の方法により得ること

ができる。かかるエポキシアクリレートは、好適には分子量が500～4000のものが溶解性の点より好ましい。かかるエポキシアクリレートは、本発明の樹脂組成物を配合する際に単独で、或いは予め共重合性単量体に溶解させることにより使用することができる。

【0021】上記ビスフェノール型エポキシ樹脂は特に限定されないが、例えば、エポキシ当量174～2000のビスフェノールA及び／又はF型エポキシ樹脂が耐薬品性と機械的特性の点から好適に使用される。

【0022】また、本発明において用いられる(B) ウレタンアクリレートは、一分子中に1個以上の水酸基及び1個以上の共重合性不飽和基を有する化合物と、一分子中に2個以上の水酸基を有するグリコール及び／又はポリオールと、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物から、公知の方法、例えば特昭55-30527号公報、特昭55-8013号公報、特昭54-21879号公報、特昭60-26132号公報又は特昭60-26133号公報に記載されている方法により製造でき、ポリマー鎖中にウレタン結合を有するとともに、ポリマー末端にはアクリロイル基又はメタクロイル基を有するポリマーである。

【0023】上記一分子中に1個以上の水酸基と1個以上の共重合性不飽和基を有する化合物には、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等を用いることができる。

【0024】また、上記一分子中に2個以上の水酸基を有するグリコール及び／又はポリオールには、例えば、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物等のグリコール類と、アジピン酸、(無水)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等の多塩基酸との脱水縮合反応から得られる分子量1000～2000の飽和ポリエステルポリオール又は、エチレンオキシド或いはプロピレンオキシドの開環反応により得られる分子量300～2000のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール類又は、カプロラク톤の開環反応で得られるポリカプロラクトン等を、単独或いは2種類以上を併用して使用することができる。これらポリオール成分の分子量が上記範囲内であると、得られる樹脂組成物の粘度が良好で、液状樹脂組成物を強化材に含浸させる工程の作業性にも優れるため好ましい。

【0025】上記一分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、芳香族及び／又は脂肪族が

リイソシアネート化合物が用いられ、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等を挙げることができ、これらを単独或いは2種類以上を混合して用いることができる。

【0026】本発明において用いられる(C)共重合性単量体としては、例えば、スチレン、ビニルスチレン或いはアルキル(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート類、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート等があり、これらを単独或いは二種類以上混合して使用することができる。

【0027】かかる共重合性単量体は、(A)エポキシアクリレートと(B)ウレタンアクリレートとのブレンド物100重量部に対して、10~100重量部の範囲で使用することができる。10重量部未満では粘度が高くなり硬化触媒、充填剤の混合等の作業性が悪くなり、100重量部を超えると共重合性単量体の特性が強くなりすぎ、得られる樹脂組成物の柔軟性、耐薬品性、強靱性及び繊維強化材に対する密着性が損なわれる。

【0028】本発明において(A)エポキシアクリレートと(B)ウレタンアクリレートとの使用割合は、重量比で、(A)エポキシアクリレート:(B)ウレタンアクリレート=60:40~10:90の範囲でなければならない。(A)エポキシアクリレートの使用割合が、40よりも少ない場合では硬化性が悪く、繊維との密着性、耐水性が低下する傾向にあり、60よりも多い場合は耐衝撃性が低下する傾向とカッティング性が劣る傾向にある。

【0029】本発明においては、樹脂組成物に更に、強化材を含むことができる。かかる強化材としては、ガラス繊維、炭素繊維、有機繊維の不織布等を使用することができ、(A)エポキシアクリレート、(B)ウレタンアクリレート及び(C)共重合性単量体とのブレンド樹脂を、かかる強化材に含浸して使用することができる。

【0030】ガラス繊維や炭素繊維は、通常FRP成形で使用するロービングクロス、チョップドストランドマット、サーフェスマット等の形態のものを、有機繊維の不織布としては、ポリエステル繊維、アクリル繊維、炭素繊維等の不織布等を使用することができ、これらを単独或いは2種類以上組み合わせて使用することができる。

【0031】かかる強化材は、(A)エポキシアクリレート、(B)ウレタンアクリレート及び(C)共重合性単量体を混合したブレンド樹脂100重量部に対して、

1~60重量部、好ましくは1~55重量部の範囲で使用することができる。1重量部未満では硬化物の機械的特性が十分でなく、荷重に対して十分な強度を示すことができず、60重量部を超えると成形作業性が低下して実用的ではない。更に1~55重量部の範囲内では、より有効な効果が得られる。

【0032】本発明の軟質樹脂組成物は、有機過酸化物又は紫外線開始剤を樹脂組成物に溶解して、有機過酸化物は常温又は加熱、紫外線開始剤は紫外線を照射することにより硬化させることができる。

【0033】かかる有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等を挙げることができる。

【0034】また、紫外線開始剤としては、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類等を挙げることができる。

【0035】これらの有機過酸化物或いは紫外線開始剤は、(A)エポキシアクリレート、(B)ウレタンアクリレート及び(C)共重合性単量体を混合したブレンド樹脂100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の範囲で使用することができる。0.1重量部未満では硬化が遅くなり実用的でなく、また、5重量部を超えるとラジカル発生源が多くなるために分子量が高くなりやすく、得られる硬化物の耐熱性、耐水性を損なうので適切でない。この際必要に応じて、有機過酸化物の分解を促進するために、コバルト、鉄等の有機金属塩、第3級アミン等を触媒として配合することもできる。

【0036】更に、施工現場での適切なゲル化時間を確保するために、必要に応じて公知のアミン系の助促進剤又は公知の重合禁止剤を当業者が用いる適切な範囲内で使用することができる。

【0037】また必要に応じて、空気との接触面を硬化させタックのない面に仕上げるために、パラフィンワックスを樹脂組成物に添加することができる。その添加量としては樹脂100重量部に対して0.001~0.5重量部の範囲が好ましく、0.001重量部未満ではパラフィンワックスが不十分でタックが残り、0.5重量部よりも多い場合はワックスが樹脂組成物と分離するので取り扱いが悪くなる。

【0038】本発明においては、上記成分の他に必要に

応じて顔料、溶剤、充填剤、接着剤等を当業者が用いる適切な範囲内で添加して使用することができる。

【0039】本発明の軟質樹脂組成物は、例えば、

(A) エポキシアクリレート及び(B) ウレタンアクリレートを所定の割合で混合し、これを(C) 共重合性単量体に均一に溶解するか或いは、(A) エポキシアクリレート、(B) ウレタンアクリレートを予め(C) 共重合性単量体に各々均一溶解したものを所定の割合で混合し、次いで得られた混合物に、有機過酸化物、紫外線開始剤、必要に応じて有機金属塩、アミン系助促進剤、重合禁止剤、ワックス、顔料、溶剤、充填剤、接着材等を加えて室温～60℃で攪拌混合することにより得られる。

【0040】このようにして得られた樹脂組成物を成形するにあたり、使用できる施工方法としては、コンクリート等に直接積層施工する方法と、当該樹脂組成物を用いて得られたシート材或いはパネル材をコンクリート等に接着剤等で貼り付ける方法に大別される。

【0041】コンクリート等に直接積層施行できる方法とは、プライマー等の下地処理調整したコンクリート構造物に脱泡ローラーを用いながら、ガラス繊維、有機繊維の不織布、炭素繊維に直接樹脂組成物を含浸させ、室温或いは加熱又は紫外線照射により硬化させ、構造物に接着させるものである。

【0042】または、当該樹脂組成物を用いて得られたシート材或いはパネル材をコンクリート等に接着剤等で貼り付ける方法とは、上記軟質樹脂組成物を用いて得られる成形品、特にシート材又はパネル材を作製してコンクリート等に接着剤等で貼り付けるものである。かかるシート材又はパネル材は、SMC製造装置のような連続的にシート又はパネルを製造できる装置を使用して、該装置に設置された離型用のポリエステルフィルムに調製した樹脂組成物を均一に延ばし、この上に強化材、例えばチョップドストランドを降らせたり、有機繊維の不織布を乗せて、別の離型用のポリエステルフィルムで表面を覆い、ロールで樹脂組成物を含浸、脱泡させながらポリエステルフィルムに挟まれたシート又はパネルを得る。シート又はパネルの厚さについては0.5～10mmの範囲で成形することができる。0.5mm未満では、シートが薄く作製しにくいことや機械的特性を損ない、10mmを超えると成形物の重量が作業性に支障をきたす。かかるシート材又はパネル材は、室温或いは加熱或いは紫外線照射により硬化させることができ、このシート材又はパネル材を接着剤等でコンクリート構造物に貼り付けて用いることができる。

【0043】(実施例)以下、本発明を次の実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

合成例1. 攪拌機、還流管、滴下ロート、ガス導入管を具備した4つ口フラスコに、エポキシ当量500のビ

スフェノールA型エポキシ樹脂597g、メタクリル酸103g、ハイドロキノン0.14g、2-エチルイミダゾール1.4gを入れて120℃で約2.5時間反応させ、酸化8のエポキシアクリレート(a)を得た。

【0044】合成例2. 攪拌機、還流管、滴下ロート、ガス導入管を具備した4つ口フラスコに2-ヒドロキシメタアクリレート163g、モノメチルエーテルハイドロキノン0.2gを仕込み、これに芳香族ジイソシアネート化合物として2,6-トールエンジイソシアネート218.3gを室温で1時間かけて滴下して、内温を50～55℃に保持しながら反応させた。滴下終了後、NCO基含有量が14～15重量%になるまで更に温度50～55℃で30分反応させ、続いて、ジブチル錫ジラウレート0.5gを添加し、温度50～55℃を保持しつつ、1時間かけて分子量約1000のポリプロピレングリコール634gを滴下した。滴下終了後、75～80℃に加熱し、赤外吸収スペクトルで2270cm⁻¹のNCO基の吸収が消失するまで反応させ、ウレタンアクリレート(b)を得た。

【0045】実施例1. 離型用のポリエステルフィルム上に有機繊維の不織布(三菱レイヨン(株);商品名コルバックS)を用意した。次いで、上記合成例1及び2で得られたエポキシアクリレート(a)/ウレタンアクリレート(b)を74重量部/666重量部(重量比で10/90)の比で混合したものを、スチレンで不揮発分74重量%に調整し、この樹脂100重量部に対して、促進剤として6%ナフテン酸コバルト0.01重量部、MEKPO(メチルエチルケトンパーオキシド)1.0重量部を混合し、得られた樹脂を前記不織布に厚み1mmになるように含浸させた。次いで気泡を脱泡ローラーで良く取り除いてから別の離型用のポリエステルフィルムで覆い、120℃で10分かけて硬化させて、成形品を得た。この時の三菱レイヨン(株)製の商品名コルバックSの体積含有率を15%に調整した。

【0046】実施例2. エポキシアクリレート(a)/ウレタンアクリレート(b)を252重量部/448重量部(重量比で36/64)の比で混合したものを、スチレンで不揮発分70重量%に調整した以外は実施例1と同様にして、成形品を得た。

【0047】実施例3. エポキシアクリレート(a)/ウレタンアクリレート(b)を74重量部/666重量部(重量比で10/90)の比で混合したものを、スチレンで不揮発分74重量%に調整し、この樹脂100重量部に対して促進剤として6%ナフテン酸コバルト0.01重量部、MEKPO(メチルエチルケトンパーオキシド)1.0重量部を混合した。これを離型用のポリエステルフィルム上に流布し、SMC製造マシンで長さ1インチの硝子繊維をランダムに降らせ、厚み1mmになるようにロールで調整して両面をポリエステルフィルムで覆ったシート成形品を作製した。このシートを

120℃で10分かけて硬化させた。この時のガラス繊維の体積含有率を15%とした。

【0048】実施例4. エポキシアクリレート(a)／ウレタンアクリレート(b)を252重量部／448重量部(重量比で36／64)の比で混合したものを、スチレンで不揮発分70重量%に調整した以外は実施例3と同様にして、シート成形品を作製した。

【0049】比較例1. エポキシアクリレート(a)／ウレタンアクリレート(b)の代わりに、日本ユピカ(株)製の防水ライニング用不飽和ポリエステル樹脂“ユピカ8660”を100重量部用いた以外は実施例1と同様にして、成形品を得た。

【0050】比較例2. エポキシアクリレート(a)／ウレタンアクリレート(b)の代わりに、日本ユピカ(株)製の防水ライニング用不飽和ポリエステル樹脂“ユピカ8660”を100重量部用いた以外は実施例3と同様にして、シート成形品を得た。

【0051】比較例3. エポキシアクリレート(a)／ウレタンアクリレート(b)を518重量部／222重量部(重量比70／30)の比で用いた以外は実施例1と同様にして、成形品を得た。

【0052】比較例4. エポキシアクリレート(a)／ウレタンアクリレート(b)を518重量部／222重量部(重量比で70／30)の比で用いた以外は実施例3と同様にして、シート成形品を得た。

【0053】(試験例)実施例1～4及び比較例1～4で得られた成形品について以下の評価を行った。

(1) 引張特性: 各成形品を、JISK7113に準拠して1号ダンベルを用いて削りだし、引張り強度(最大荷重時の強度)及び伸び率(破断までの伸び率)を、引張スピード5mm／分で測定した。この測定を3回繰り返し、

その平均値を特性値とした。

【0054】(2) 耐温水性: 各成形品を、60mm×60mm×3mmに削りだし、40℃の温水に浸漬し、経時的に吸水量及びその外観を調べた。吸水量は次式より算出し、外観は以下の評価により決定した。

吸水量(重量%) = { (浸漬X日後の重量mg) - (浸漬前の重量mg) } × 100 / (浸漬前の重量mg)

外観の評価: ○: 良好、△: 白化、×: クラック発生

【0055】(3) 耐熱劣化性: 各成形品を、JISK7113に準拠して1号ダンベルを用いて削りだし、80℃の熱風乾燥機に168時間放置後、室温まで放冷して引張り強度(最大荷重時の強度)及び伸び率(破断までの伸び率)を引張スピード5mm／分で測定した。この測定を3回繰り返し、その平均値を特性値とした。引張り強度及び伸び率は、常態強度を基準に、80℃／168時間の環境下で処理した時の引張り特性保持率(%)として示し、各保持率は次式により求めた。

引張り特性(強度、伸び): 保持率(%) = 加熱処理後の引張り特性 × 100 / 常態の引張り特性

【0056】(4) 耐衝撃性: JISK5400のデュボン式(8.3.2)に準拠して、撃ち型(先端の半径が1/2インチ)を用いて300gの重りを10, 20, 30cmの高さから落下させ各シート材が破壊した場合を×、異常なかった場合を○として評価した。

【0057】(5) シートの裁断性: 作製したシートを洋裁用のはさみで切り、切り口の状態(ミクロクラック)から裁断性を判定した。切り口にクラックのない物を○、ミクロクラックが発生しているものを×とした。

【0058】これらの結果を表1に示す。

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
引張り強度 (MPa)	19.8	28.4	77.3	85	37.4	84.8	38.5	89.4
伸び率 (%)	76	37	34	31	16	29	7	7
耐温水性 (40℃) 及び外観								
給水率 (%) / 外観								
7日	1.8/○	1.6/○	1.6/○	1.5/○	2.8/×	2.6/○	1.5/○	1.6/○
14日	1.8/○	1.6/○	1.6/○	1.5/○	2.8/×	2.6/○	1.5/○	1.6/○
21日	1.8/○	1.6/○	1.6/○	1.5/○	2.8/×	2.7/○	1.5/○	1.6/○
28日	1.8/○	1.6/○	1.6/○	1.5/○	2.8/×	2.7/○	1.5/○	1.6/○
耐熱劣化性 (80℃/168 時間)								
引張り強度保持率 (%)	101	105	95	96	121	119	108	106
伸び率保持率 (%)	100	99	97	96	71	70	97	98
耐衝撃性 (デュボン衝撃) 重り 300 g								
10cm	○	○	○	○	×	×	×	×
20cm	○	○	○	○	×	×	×	×
30cm	○	×	○	○	×	×	×	×
シート裁断性	○	○	○	○	×	×	×	×

【0059】表1から、従来の防水ライニングに使用されている軟質不飽和ポリエステル樹脂は水が硬化物の内部まで浸透しやすく加水分解も受けやすく、高温で処理した場合、硬くなる傾向にあり、伸び率の低下が激しいことがわかる。

【0060】

【発明の効果】本発明の軟質樹脂組成物は、温水に浸漬した後も加水分解による吸水量の増加やクラック発生等

がない優れた特性を保持し、耐水性に優れ、高温で処理した場合も硬くならず処理前の優れた引張り特性を維持しており、デュボン衝撃性、シート裁断性にも優れる。また本発明の成形品は上記軟質樹脂組成物を用いているため、防水性、引張り特性、加工性及び耐衝撃性等に優れたライニング、シート、或いはパネルが得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 08 L 55/00

// C 08 L 33:00

識別記号

F I

C 08 L 55/00